

OPTICAL RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING METHOD**Publication number:** JP2003054135**Publication date:** 2003-02-26**Inventor:** MIZUSHIMA TETSUO; YOSHINARI JIRO; KURIBAYASHI ISAMU**Applicant:** TDK CORP**Classification:****- International:** B41M5/26; G11B7/0045; G11B7/125; G11B7/24; G11B7/243; B41M6/26; G11B7/00; G11B7/125; G11B7/26(PC1-7); B41M5/26; G11B7/0045; G11B7/125; G11B7/24**- European:****Application number:** JP20010272671 20010907**Priority number(s):** JP20010272671 20010907; JP20010170055 20010605**Report a data error here****Abstract of JP2003054135**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a write-once type optical recording medium excellent in long-term preservation reliability and regeneration durability, capable of selecting a recording/regeneration wavelength from a wide wavelength region and enabling high speed/high density recording, and a proper recording method at the time of adaptation of the write-once type optical recording medium to a multilayered optical recording medium. **SOLUTION:** The optical recording medium has a laminated recording layer containing a first sub-recording layer and a second sub-recording layer at least one by one. Both of the main component metal of the a first sub-recording layer and the main component metal of the second sub-recording layer have a melting point higher than 500 deg C and, when both main component metals are mixed, they can form an alloy having a melting point higher than that of each of the main component metals. The main component metals contained in the respective sub-recording layers are diffused to be mixed by the irradiation with laser beam and a recording mark, of which the reflectivity is changed irreversibly, is formed by this mixing.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-54135

(P2003-54135A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/0045	A 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/0045		7/125	C 5 D 0 2 9
7/125		7/24	5 1 1 5 D 0 9 0
7/24	5 1 1		5 2 2 D 5 D 1 1 9
5 2 2		B 4 1 M 5/26	X
		審査請求 未請求	請求項の数11 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-272671(P2001-272671)

(71) 出願人 000003067

(22) 出願日 平成13年9月7日 (2001.9.7)

ティーディーケー株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(31) 優先権主張番号 特願2001-170055(P2001-170055)

(72) 発明者 水島 哲郎

(32) 優先日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 吉成 次郎

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100062865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体および光記録方法

(57) 【要約】

【課題】 長期保存信頼性及び再生耐久性に優れ、かつ、記録/再生波長を広い波長域から選択することが可能で、また、高速、高密度記録が可能な追記型光記録媒体を提供する。また、このような追記型光記録媒体を多層光記録媒体に適用したときの適切な記録方法を提供する。

【解決手段】 第1の副記録層と第2の副記録層とをそれぞれ少なくとも1層含む積層記録層を有し、第1の副記録層の主成分金属および第2の副記録層の主成分金属は、融点がいずれも500℃以上であり、第1の副記録層の主成分金属と第2の副記録層の主成分金属とは、混合したときに、それぞれの融点より高い融点をもつ合金が生成しうるものであり、レーザービーム照射により、それぞれの副記録層に含有される主成分金属が拡散して混合し、この混合により、反射率が不可逆的に変化した記録マークが形成される光記録媒体。

(2) 開2003-54135 (P2003-50A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1種の金属を主成分とする第1の副記録層と、前記1種の金属以外の金属を主成分とする第2の副記録層とを、それぞれ少なくとも1層含む積層記録層を有し、

第1の副記録層の主成分金属および第2の副記録層の主成分金属は、融点がいずれも500℃以上であり、第1の副記録層の主成分金属と第2の副記録層の主成分金属とは、混合したとき、それぞれの融点より高い融点をもつ合金が生成しうるものであり、積層記録層に記録用レーザービームを照射することにより、それぞれの副記録層に含有される主成分金属が拡散して混合し、この混合により、反射率が不可逆的に変化した記録マークが形成される光記録媒体。

【請求項2】 第1の副記録層および第2の副記録層が、いずれも結晶質である請求項1の光記録媒体。

【請求項3】 第1の副記録層の主成分がA1であり、第2の副記録層の主成分がSbである請求項1または2の光記録媒体。

【請求項4】 積層記録層において、原子比Sb/A1が1/3〜3である請求項3の光記録媒体。

【請求項5】 記録マークの反射率の熱安定性が、記録マークを除く領域の反射率の熱安定性よりも高い請求項1〜4のいずれかの光記録媒体。

【請求項6】 記録用レーザービームの照射により副記録層の少なくとも1層が溶融する請求項1〜5のいずれかの光記録媒体。

【請求項7】 積層記録層の両側に、無機材料からなる無機保護層が存在する請求項1〜6のいずれかの光記録媒体。

【請求項8】 少なくとも2層の記録層が積層され、他の記録層を通して照射されるレーザービームによって記録/再生が行われる記録層が存在する媒体であり、少なくとも1層の記録層が前記積層記録層である請求項1〜7のいずれかの光記録媒体。

【請求項9】 他の記録層の記録/再生に用いるレーザービームが透過する記録層のうち少なくとも1層が、前記積層記録層である請求項8の光記録媒体。

【請求項10】 請求項8または9の光記録媒体に記録する方法であって、

特定のマーク長の信号を記録するに際し、すべての記録層において記録パルストラジを同一とし、かつ、各記録層ごとに記録用レーザービームのパワーを最適に制御する光記録方法。

【請求項11】 請求項8または9の光記録媒体に記録する方法であって、

特定のマーク長の信号を記録するに際し、すべての記録層において記録用レーザービームのパワーを同一とし、かつ、各記録層ごとに記録用レーザービーム照射時間を最適に制御する光記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、追記型記録層を有する光記録媒体と、この光記録媒体に記録する方法とに関する。

【0002】

【従来技術】 近年、高密度高速記録が可能な光記録媒体が注目されている。

【0003】 現在、追記型光記録媒体の記録層として有機色素を塗布したものが普及している。しかし有機色素は、低速記録では問題はないが、高速記録を行うためには記録密度が不十分である。また、記録密度を上げるためにレーザ波長を短くしていった場合、使用できる有機色素が各波長で限定されること、および、青色以下の波長での色素の合成が難しいといった問題を孕んでいる。

【0004】 無機材料を用いた追記型光記録媒体としては、孔あけ記録や、積層膜における拡散を用いた記録により反射率を変化させて情報を記録する方法等が提案されている。

【0005】 孔あけ記録が行われる媒体は、通常、TeやBi等の低融点金属（または合金）からなる記録膜を有する。孔あけ記録の際には、記録膜にレーザービームを照射することによって記録膜を局部的に溶融させる。溶融した低融点金属は表面張力によって盛り上がり、一方、その盛り上がりによって囲まれた領域は窪む。この窪んだ領域が記録マークとして利用される。このような孔あけ記録媒体では、溶融金属の移動を妨げないために、いわゆるエアーサンドイッチ構造とする必要がある。そのため、製造コストが高くなるほか、CD（コンパクトディスク）やDVD（Digital Versatile Disk）のような再生専用媒体と再生互換性を確保することが実質的に不可能であり、実用性が低い。

【0006】 一方、積層した金属膜の拡散・混合による反射率変化を利用した記録媒体は、孔あけ型で用いるエアーサンドイッチ構造のような複雑な構造をとる必要が無く、低コスト化が可能な媒体として注目を集めている。

【0007】 例えば、特公平4-838号公報には、低融点金属（In、Sn）と固相反応を示す第1の金属膜（Au、Ag）と、前記低融点金属を主成分とする第2の金属膜を積層した記録材料にレーザービームを照射することにより、第1の金属膜と第2の金属膜とを固相で反応させる記録方法が記載されている。同公報には、低融点金属としてInを用いた場合には125℃で固相反応が急激に進み、また、Snを用いた場合には180℃程度で固相反応が進む旨が記載されている。このように比較的低温で反応が進むため、この記録材料では、十分な保存信頼性を確保することは困難である。また、低融点金属と組み合わせで用いられるAuおよびAg、その融点が前記反応温度に比べ著しく高い。したがって、こ

(3) 開2003-54135 (P2003-550) 鐵機

のよな組み合わせにおける固相反応では拡散速度が速くなるので、高速記録には不向きである。

【0008】実公平6-32372号公報には、光学的清灰係数の小さいGe、Te、Bi、Tl、Tiおよびこれらを主成分とする第1の記録層と、これよりも大きな光学的清灰係数をもつTe、Bi、Sn、Au、Sb、Ag、Al、Inおよびそれらを主成分とする合金の第2の記録層とを具備する光ディスクが記載されている。この光ディスクでは、光照射により両記録層が相互拡散して単一層に変化する。同公報の実施例では、第1の薄膜(記録層)をGeから構成し、第2の薄膜(記録層)をAlから構成している。

【0009】特開2000-187884号公報には、ライトワンス型光記録媒体において、記録層が記録媒体の基板側に設けた第1の記録層とその上に設けた第2の記録層の2層からなり、レーザービームの照射により第1の記録層を構成する元素の濃度と第2の記録層を構成する元素の濃度とが逆転する現象を利用して記録を行う光記録媒体が記載されている。第1の記録層を構成する元素は、Sb、Ge、Bi、Te、Se、Siの少なくとも1種であり、第2の記録層を構成する元素は、In、Al、Gaの少なくとも1種である。同公報の実施例では、第1の記録層をGeまたはその合金から構成し、第2の記録層をAlまたはその合金から構成している。同公報には、レーザービーム照射により相互拡散が急激に進行するため、濃度の逆転が生じる旨が記載されている。しかし、このようにレーザービーム照射部位(記録マーク)において元素分布が偏り、安定した混合状態となっていないのでは、十分な保存信頼性が得られるとは思われない。

【0010】特公平4-291335号公報には、レーザービームに対し高い透過率を有する第1の層と、レーザービームを吸収し、かつ上記第1の層と容易に合金をつくる低融点金属を主成分とする第2の層とを有し、レーザービーム照射によって第1の層と第2の層とが合金化する情報記録媒体が記載されている。第1の層はカルコゲナイドガラスから構成され、第2の層はTe、Bi、Sb、In等の低融点金属から構成される。同公報の実施例では、第1の層をSb₂Se₃から構成し、第2の層をBi₂Te₃から構成している。

【0011】特開平2-235789号公報には、Au、Al、Ag、Pt、Pd、Ni、Cr、Coから選択される元素およびこれらの元素を含む合金から構成される高い反射率をもつ層(反射層)と、カルコゲナイド(Te、Se、S)から構成される低い反射率をもつ層(吸収層または記録層)とを有する光学情報記録部材が記載されている。同公報には、吸収層または記録層において、カルコゲナイドに加え、Ge、Sn、In、Sb、Pb、Cu、Ni、Pd、Co、Si、酸化物、窒化物、炭化物を共存させてもよい旨が記載されている。

同公報には、記録時に、反射層構成元素がカルコゲン化物を形成する旨が記載されている。同公報の実施例では、Auからなる反射層とTeまたはSbとTeO₂との混合物からなる記録層との組み合わせ、Alからなる反射層とTeからなる記録層との組み合わせ、NiCrからなる反射層とTeからなる記録層との組み合わせ、Auからなる反射層とSb層およびTe層からなる記録層との組み合わせを用いている。同公報記載の発明では、反射層と記録層との反応により生成するカルコゲン化物の融点が反射層の融点よりも低くなる(例えばAuの融点は1083℃で、AuTe₂の融点は464℃)ため、記録マークの熱安定性が十分に高くはない。

【0012】そのほかにも、特開平5-12711号公報には、高反射率の元素と低融点元素とから構成された第1の記録層と、第1の記録層中の低融点元素と合金を生じるような元素を含有する第2の記録層とを光ディスクが記載されている。同公報の実施例2では、A1-B1(原子比1:1)層とSb-Se(原子比1:1)層とを積層している。この光ディスクにおける記録時の作用は、A1-B1層中のBiがSb-Se層側に拡散することによってAlが析出し、その部位で反射率が向上するというものである。

【0013】上記各提案に示される媒体は、いずれも実用化に至っていない。上記各媒体は、保存信頼性や再生耐久性、高速記録について改善の余地があると考えられる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、長期保存信頼性および再生耐久性に優れ、かつ、記録/再生波長を広い波長域から選択することが可能で、また、高速、高密度記録が可能な追記型光記録媒体を提供することを目的とする。また、本発明は、このような追記型光記録媒体を多層光記録媒体に適用したときの適切な記録方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(11)の本発明により達成される。

(1) 1種の金属を主成分とする第1の副記録層と、前記1種の金属以外の金属を主成分とする第2の副記録層とを、それぞれ少なくとも1層含む積層記録層を有し、第1の副記録層の主成分金属および第2の副記録層の主成分金属は、融点がいずれも500℃以上であり、第1の副記録層の主成分金属と第2の副記録層の主成分金属とは、混合したときに、それぞれの融点より高い融点をもつ合金が生成するものであり、積層記録層に記録用レーザービームを照射することにより、それぞれの副記録層に含有される主成分金属が拡散して混合し、この混合により、反射率が不可逆的に変化した記録マークが形成される光記録媒体。

(2) 第1の副記録層および第2の副記録層が、いず

(4) 開2003-54135 (P2003-50A)

れも結晶質である上記(1)の光記録媒体。

(3) 第1の副記録層の主成分がA1であり、第2の副記録層の主成分がSbである上記(1)または(2)の光記録媒体。

(4) 積層記録層において、原子比Sb/Alが1/3〜3である上記(3)の光記録媒体。

(5) 記録マークの反射率の熱安定性が、記録マークを除く領域の反射率の熱安定性よりも高い上記(1)〜(4)のいずれかの光記録媒体。

(6) 記録用レーザービームの照射により副記録層の少なくとも1層が溶融する上記(1)〜(5)のいずれかの光記録媒体。

(7) 積層記録層の両側に、無機材料からなる無機保護層が存在する上記(1)〜(6)のいずれかの光記録媒体。

(8) 少なくとも2層の記録層が積層され、他の記録層を通して照射されるレーザービームによって記録/再生が行われる記録層が存在する媒体であり、少なくとも1層の記録層が前記積層記録層である上記(1)〜(7)のいずれかの光記録媒体。

(9) 他の記録層の記録/再生に用いるレーザービームが透過する記録層のうち少なくとも1層が、前記積層記録層である上記(8)の光記録媒体。

(10) 上記(8)または(9)の光記録媒体に記録する方法であって、特定のマーク長の信号を記録するに際し、すべての記録層において記録パルスストラジを同一とし、かつ、各記録層ごとに記録用レーザービームのパワーを最適に制御する光記録方法。

(11) 上記(8)または(9)の光記録媒体に記録する方法であって、特定のマーク長の信号を記録するに際し、すべての記録層において記録用レーザービームのパワーを同一とし、かつ、各記録層ごとに記録用レーザービーム照射時間を最適に制御する光記録方法。

【0016】なお、前記特開2000-187884号公報には、Sbからなる第1の記録層とAlからなる第2の記録層とを組み合わせた選択肢が開示されている。ただし、同公報に開示されているのはあくまでも選択肢だけであり、この組み合わせで実際に媒体を作製して効果を確認しているわけではない。同公報に実施例として記載されているのは、Geまたはその合金からなる第1の記録層と、Alまたはその合金からなる第2の記録層との組み合わせであり、本明細書において比較例として示すように、この組み合わせでは本発明の効果は実現しない。また、同公報には、レーザービーム照射により相互拡散が急激に進行するため、濃度の逆転が生じる旨が記載されているが、本明細書に実施例として示すように、本発明の媒体では、第1の副記録層構成元素と第2の副記録層構成元素とはほぼ均一に混合し、濃度の逆転は生じない。

【0017】ところで、特開5-159352号公報

には、前記した孔あけ記録が行われる媒体が記載されている。同公報記載の媒体は、多層構造の記録膜を有し、記録膜を構成する各薄膜が互いに溶融、混合したとき、各薄膜を構成する材料よりも溶融温度の高い合金または金属間化合物が生成するものである。同公報記載の記録方法では、記録用エネルギービーム照射により前記記録層を局部的に溶融して孔あけ記録を行った後、記録用エネルギービームより低パワーレベルの保存処理用エネルギービームを、記録膜の全域に照射する。この保存処理用エネルギービームの照射により、記録膜全域が高融点の合金または金属間化合物に変化するため、記録情報の長期保存性が改善される。

【0018】特開5-159352号公報記載の媒体は、記録膜を構成する各薄膜が互いに溶融、混合したとき、各薄膜を構成する材料よりも溶融温度の高い合金または金属間化合物が生成する点で、本発明の媒体に類似する。しかし、同公報記載の媒体は、孔あけ記録媒体であり、孔あけ記録媒体は前述したように高コストであり、また、実用性が低い。また、同公報の実施例では、

(1) Te (融点 $m_f = 450^\circ\text{C}$) 膜と Sn ($m_f = 232^\circ\text{C}$) との組み合わせ、(2) Te 膜と Bi ($m_f = 271^\circ\text{C}$) 膜との組み合わせ、(3) Te 膜と Zn ($m_f = 419^\circ\text{C}$) 膜との組み合わせを用いている。このように各薄膜の融点が高いと、高温環境下での保存時に記録膜中において固相反応による拡散が進行して高融点金属が生成されてしまうので、記録が不可能になってしまう。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の光記録媒体は、少なくとも1層の第1の副記録層と、少なくとも1層の第2の副記録層とを含む積層記録層を有する。第1の副記録層と第2の副記録層とは、異なる1種の金属を主成分とする。この積層記録層に記録用レーザービームを照射すると、それぞれの副記録層に含まれる主成分金属が、照射領域において拡散して混合する。この混合により生じる反応生成物が、照射領域の反射率を変化させるため、ここを記録マークとして利用することができる。前記反射率変化は不可逆的であるため、本発明の媒体は追記型の光記録媒体として利用することができる。

【0020】以下、本発明の好ましい態様である、A1を主成分とする副記録層(以下、A1主成分層)と、Sbを主成分とする副記録層(以下、Sb主成分層)とをそれぞれ少なくとも1層含む積層記録層を有する媒体を中心に説明する。

【0021】記録マーク中において前記主成分金属は混合された状態となっており、金属間化合物として存在するか、金属間化合物は生成しなくても、少なくとも主成分金属同士が結合した状態の混合物として存在する考えられる。例えば、A1主成分層とSb主成分層とからなる積層記録層の場合、金属間化合物であるA1Sbが

(5) 開2003-54135 (P2003-50Za)

生成していると考えられる。ただし、AlSbのような金属間化合物は、結晶成長している必要はなく、電子線照射によって検出できない程度の結晶質（微結晶状態）であっても本発明の効果は実現する。

【0022】本発明では、記録マーク中の反応生成物の熱安定性が、記録前において副記録層が積層された状態での熱安定性よりも高くなることが特徴である。具体的には、記録マークが既に形成されている積層記録層に、記録マークの形成が可能なパワーレベルの記録用レーザービームを照射したとき、積層記録層では前記混合が生じて反射率が変化し、一方、既に形成されている記録マークは記録用レーザービーム照射により反射率が変化しないことを意味する。Alの融点は660℃、Sbの融点は631℃であり、両者共に単体で熱的に十分に安定であり、しかもレーザービーム照射による溶融が可能である。また、SbとAlとの反応により、それぞれの単体よりも融点が高くなり、低温と高温とで結晶構造が変化しない安定な金属間化合物AlSb（融点：1060℃）が生成する。本発明ではこのように、各副記録層に含有される主成分金属同士が混合したときに、それぞれの主成分金属の融点より高い融点をもつ合金（好ましくは金属間化合物）が生成しうるのである。

【0023】そのため、本発明の媒体は、記録後に高温環境下で保存しても、前記反応生成物からなる記録マークが変化しにくく安定である。形成された記録マークを読み出す際には、再生用レーザービームを照射する。再生用レーザービームのパワーは比較的低いが、その照射領域では積層記録層の温度が数十℃程度上がってしまう。熱安定性の低い記録マークでは、再生によって、特に繰り返し再生によって記録マークが変化してしまうが、本発明の媒体では再生によっても記録マークは変化しにくく、再生耐久性に優れる。また、本発明の媒体では記録マークの熱安定性が高いため、記録時に隣接トラックの記録マークを消してしまう現象（クロスレイズ）が実質的に生じない。そのため、記録トラックピッチを狭くすることができるので、高密度記録に有効である。

【0024】これに対し、組成の異なる2層の金属層をレーザービームによって瞬時に加熱して拡散する点では同じであっても、拡散によって生成する生成物が非平衡状態である場合、例えば生成物が共融混合物や準安定構造をもつ場合には、加熱により、あるいは室温での長期間保存により平衡状態への状態変化（例えば相分離）が生じる。そのため、非平衡状態の生成物からなる記録マークは、本発明における記録マークに比べ熱安定性が著しく低くなり、再生耐久性および保存信頼性が悪くなる。

【0025】副記録層は上記主成分金属だけを含有しているもよいが、他の元素が添加されているもよい。各副記録層における主成分金属の含有量は、好ましくは80

原子%以上、より好ましくは90原子%以上である。副記録層中における主成分金属の含有量が少なすぎると、熱安定の高い記録マークを形成することが困難となる。

【0026】本発明では、Sb主成分層およびAl主成分層を結晶質層として形成することが好ましい。Sb主成分層およびAl主成分層を結晶質層として形成すれば、非晶質層として形成される場合に比し反射率が高くなるため、記録マークを除く領域の反射率を高くすることができ、その結果、再生出力を高くすることができ

る。【0027】副記録層は、スパッタ法や蒸着法などの気相成長法により形成することが好ましく、特にスパッタ法により形成することが好ましい。Sb主成分層をスパッタ法により形成する場合、Sb含有量が多ければ結晶質層として形成される。一方、Sbの結晶化を阻害する元素がある程度以上添加されていれば、Sb主成分層は非晶質層として形成されやすい。Sb主成分層が結晶質となるか非晶質となるかは、Sb主成分層に含有されるSb以外の元素の種類およびその含有量に依存する。Sb主成分層を結晶質層として形成するためには、Sb含有量を好ましくは80原子%以上とし、より好ましくは90原子%以上とし、さらに好ましくは95原子%以上とし、最も好ましくは100原子%とすることが望ましい。なお、スパッタ法を用いれば、Al主成分層は結晶質層として形成することができる。

【0028】ただし、結晶質層として形成される組成であっても、後述する多層光記録媒体に適用する場合のように副記録層が厚さ数ナノメートル程度以下と薄い場合には、Sb主成分層およびAl主成分層のいずれもが微結晶構造となることがある。

【0029】Al主成分層に添加される元素としては、Cr、Ti、Niなど、耐食性を向上させる金属元素の少なくとも1種が好ましい。一方、Sb主成分層に添加される元素としては、13 (IIIB)、14 (IVB)、15 (VB)、16 (VIB)の各族に属する元素の少なくとも1種が好ましい。ただし、上述したように、Sb主成分層はSbだけから構成されることが最も好ましい。

【0030】積層記録層中において、Al主成分層とSb主成分層とは接していることが好ましいが、これらの層の間に、他の元素を主成分とする介在層が存在しているもよい。前記他の元素としては、Al主成分層またはSb主成分層において添加元素として用いられる前記元素の少なくとも1種が挙げられる。また、介在層は、融点が500〜1000℃の範囲内にある化合物から構成されていてもよい。上記介在層の厚さは、好ましくは5nm以下、より好ましくは3nm以下である。介在層が厚すぎると、AlとSbとの混合が妨げられることがある。

【0031】主成分金属の融点は、どの副記録層においても500℃以上とする。融点の低い主成分金属を含有する副記録層が存在する、再生時および高温環境下で

(6) 開2003-54135 (P2003-5) 撮稿

の保存時に、固相反応による拡散が進行してしまうため、再生耐久性および保存信頼性が悪くなる。

【0032】積層記録層は、これを構成する各副記録層の融点未満の温度においても固相反応により拡散を生じさせて反射率を変化させることが可能である。例えばA1主成分層とSb主成分層との組み合わせでは、400℃以上かつ融点未満の温度で十分な固相反応を生じさせることができる。ただし、高速で記録するためには、拡散速度が速い液相反応による拡散を利用することが好ましいので、記録用レーザービームを照射したときに、副記録層の少なくとも一方が溶融することが好ましく、すべての副記録層が溶融することがより好ましい。その場合に記録感度を高くするためには、主成分金属の融点が、副記録層の少なくとも1層において、好ましくはすべての副記録層において、1000℃以下であることが望ましい。なお、前記したようにA1とSbとは融点が近いので、両層を同時に溶融させることは容易である。

【0033】また、記録時の反応を各主成分金属の融点未満の温度で進行させる場合、すなわち固相反応により拡散させる場合、各副記録層の主成分金属の融点が互いに近いことが好ましく、具体的には、各副記録層の主成分金属の融点が幅200℃以下の温度域、特に幅100℃以下の温度域内に収まることが好ましい。各主成分金属の融点が近ければ、すべての副記録層を活性化し行うことができるため、比較的に速く拡散が進行する。前記したようにA1とSbとは融点が十分に近い。

【0034】積層記録層の厚さ、すなわちすべての副記録層の合計厚さは、3～50nm、特に3～30nmであることが好ましい。積層記録層が薄すぎると、記録前後において十分な反射率差を確保することが困難となる。一方、積層記録層が厚すぎると、積層記録層の熱容量が大きくなるため、記録感度が悪くなる。

【0035】各副記録層の厚さは、1～30nm、特に2～30nmであることが好ましい。副記録層が薄すぎると、記録前後において十分な反射率差を確保することが難しくなる。一方、副記録層が厚すぎると、積層記録層の全厚が大きくなりすぎるため、積層記録層の熱容量が大きくなって記録感度が低くなってしまふ。各副記録層の厚さは、熱安定性が高く、かつ反射率差の大きい記録マークが形成されるように適宜決定すればよい。例えば、A1主成分層とSb主成分層とを組み合わせる場合、A1とSbとが1:1で結合した金属間化合物が生成すると考えられるので、積層記録層中におけるA1とSbとの比率（原子比）が1:1から大きく外れないように、各副記録層の厚さを設定することが好ましい。

【0036】A1主成分層とSb主成分層とからなる積層記録層において、原子比Sb/A1は1/3～3、特に2/5～5/2であることが好ましい。この原子比が小さすぎても大きすぎても、反射率を低下させる混合物

が十分に生成しにくくなり、記録前後での反射率差が十分に大きくなり、その結果、十分に高いCNR (carrier to noise ratio) が得られない。したがって、Sb/A1が上記範囲内となるように、A1主成分層の厚さとSb主成分層の厚さとの比を設定することが好ましい。

【0037】A1主成分層とSb主成分層とを含む積層記録層において、レーザービーム入射側から見て手前側の層は、A1主成分層であってもSb主成分層であってもよい。本発明では、これらのいずれの場合であっても記録および再生に支障はないので、設計の自由度が高い。手前側の層をA1主成分層とすれば、未記録部において高反射率が得られやすくなる。一方、手前側の層をSb主成分層とすれば、記録感度を高くしやすくなる。

【0038】本発明における積層記録層は、青色から赤色までの広い波長域において、記録前後の光学特性が変化するので、記録/再生用レーザービームの波長を広い波長域から選択できる。

【0039】本発明における積層記録層は、熱的には安定であるが、水蒸気やその他のガスに対しては十分に安定とはいえない。そのため本発明の媒体では、積層記録層を一對の無機保護層で挟んだ構造とすることが好ましい。無機保護層は無機材料からなる。この無機材料としては、酸化物、硫化物、窒化物、フッ化物、炭化物、これらの混合物などの各種誘電体が好ましい。誘電体からなる無機保護層を設けて光干渉効果を利用することにより、記録前後での反射率差を大きくすることも可能である。無機保護層の構成材料および厚さは、媒体の光学的設計および熱的設計に応じて適宜決定すればよい。

【0040】また、本発明の媒体では、記録用レーザービーム入射側から見て、積層記録層より奥に反射層を設けることが好ましい。反射層からの戻り光を利用することで、記録前後での反射率差を大きくでき、また、記録感度を高くすることが可能となる。反射層は、金属（半金属を含む）膜や誘電体多層膜などから構成すればよい。反射層の構成材料および厚さは、媒体の光学的設計および熱的設計に応じて適宜決定すればよい。

【0041】また、塵埃や摩耗などの外的要素から媒体を守るために、本発明の媒体の少なくとも一方の面、樹脂や硬度の高い無機材料などからなるトップコート層やハードコート層を設けてもよい。

【0042】記録マーク形成により反射率が上昇するタイプ（Low to Highタイプ）では、記録前における反射率が低いので、記録する前はトラッキングサーボ信号、フォーカシングサーボ信号が小さい。また、プリビットにおける反射率はさらに低いので、プリビットが保持する信号を再生することが困難である。したがって本発明の媒体は、記録マーク形成により反射率が低下するタイプ（High to Lowタイプ）であることが好ましい。本発明において積層記録層をA1主成分層とSb主成分層と

(7) 開2003-54135 (P2003-5pA)

から構成した場合、記録マークの反射率を未記録領域の反射率より低く設定しやすい。ただし、本発明を透過型の媒体や高反射を必要としない媒体に適用する場合には、Low to Highタイプであってもよい。A1主成分層とSb主成分層とを組み合わせた場合でも、誘電体層による光干渉効果を利用すれば、Lowto Highタイプとすることができる。

【0043】次に、多層光記録媒体に本発明を適用する場合について説明する。

【0044】多層光記録媒体は、複数の記録層が、記録/再生用レーザービームに対し透明性を有する透明中間層を介して積層された構造をもち、他の記録層を通して照射されるレーザービームによって記録/再生が行われる記録層が存在する媒体である。この多層光記録媒体に本発明を適用する場合には、記録層の少なくとも1つを、前記積層記録層とする。なお、そのほかの記録層は、例えば相変化型の記録層であってもよく、プリビットを有する反射層からなる再生専用型の記録層であってもよく、特に限定されない。

【0045】従来、複数の相変化型記録層を積層した多層光記録媒体が提案されている。相変化型記録層では、レーザービーム照射により結晶質記録層を溶融し、これを急冷することにより非晶質記録マークを形成する。記録層を急冷するためには、記録層近傍に金属からなる放熱層を設けることが一般的であり、冷却速度を速くするためには放熱層を厚くする必要がある。しかし、放熱層を厚くすると、放熱層の光透過率が低くなってしまうため、多層光記録媒体には不都合となる。また、相変化型記録層を備える多層光記録媒体において、すべての記録層でジックを小さくするためには、各記録層ごとに記録時の記録パルスストラテジを最適に制御する必要がある。また、各記録層ごとに熱設計を最適化する必要があるため、煩雑である。なお、記録パルスストラテジとは、記録用レーザービームのパワー制御パターンを意味する。一般に、相変化型光記録媒体に記録する際には、記録用レーザービームを記録マークの長さに対応して連続的に照射するのではなく、例えば特開平9-7176号公報に記載されているように、記録マーク形状の制御のため、複数のパルスからなるパルス列として照射し、かつ、パルス列中の各パルスの幅を厳密に制御する場合が多い。この場合の必要とされるパルスの構成を、一般に記録パルスストラテジと呼ぶ。

【0046】これに対し本発明で用いる前記積層記録層は、複数の金属層を瞬時に溶融させるだけで記録マークを形成することができ、冷却速度を考慮する必要があるない。そのため、前記放熱層を設ける必要がない。また、記録パワーマージンが大きい。また、高速記録が可能である。また、記録パルスストラテジを厳密に制御する必要がない。また、熱設計に關する自由度が高い。したがって、前記積層記録層は、多層光記録媒体に適しており、

特に、他の記録層の記録/再生に用いるレーザービームが透過する記録層に最適である。したがって、このような記録層のうちの少なくとも1層を、前記積層記録層とすることが好ましい。

【0047】多層光記録媒体では、レーザービーム入射側表面に近いもほど記録層を薄くして、光透過率を高くする設計とすることがある。その場合、各記録層ごとに熱容量や光吸収率が異なることになり、そのため、記録感度も異なることになる。各記録層ごとに相変化型記録層である場合には、各記録層ごとに記録パルスストラテジを厳密に制御することにより、各層における記録感度の違いを補償する必要がある。

【0048】一方、前記積層記録層からなる記録層では記録パルスストラテジの制御が実質的に不要であるため、記録用レーザービームのエネルギーの総量だけを制御すれば記録感度の違いを補償できる。したがって、特定のマーク長の信号を記録するに際し、すべての記録層において記録パルスストラテジを同一とし、かつ、各記録層ごとに記録用レーザービームのパワーを最適に制御するという単純な制御方法が利用できる。また、例えば複数の記録層中に相変化型記録層が存在する場合には、記録パルスストラテジはその相変化型記録層に対応するものに固定し、前記積層記録層に記録する際には記録用レーザービームのパワー制御により対応することにより、相変化型記録層および前記積層記録層のいずれにおいても良好な記録が行える。

【0049】また、記録用レーザービームのエネルギーの総量を制御するために、パルス分割した記録用レーザービームのデューティ比を制御してもよい。すなわち、特定のマーク長の信号を記録するに際し、すべての記録層において記録用レーザービームのパワーを同一とし、かつ、各記録層ごとに記録用レーザービーム照射時間を最適に制御する方法を利用してもよい。

【0050】なお、隣接する記録マーク間における記録用レーザービームのパワーは特に限定されない。通常、DVD-Rのような追記型の媒体では、記録マーク間における記録用レーザービームのパワーは、トラックングが可能な程度(再生パワーと同程度)まで落とされる。一方、DVD-RWのようなオーバーラットが可能な書き換え型媒体では、隣り合う記録マーク間における記録用レーザービームのパワーは、消去パワーに相当するパワーであり、再生パワーよりも高い。前記積層記録層に対しては、これらのいずれのパワー制御パターンを利用してもよい。

【0051】多層光記録媒体では、サーボ信号やプリビットによる信号の強度を各記録層で揃えるために、各記録層の記録前の反射率がほぼ同じであることが好ましい。具体的には、任意の2層の記録層を選択し、一方の反射率を R_0 とし、他方の反射率を R_n としたとき、 $2/3 \leq R_n/R_0 \leq 3/2$

(8) 開2003-54135 (P2003-505050)

であることが好ましい。前記積層記録層は厚さ制御による透過率の調整が容易であり、また、前記積層記録層に加えて誘電体層および/または反射層を設けることにより多重反射条件を容易に制御できる。したがって、本発明を適用した多層光記録媒体では、 R_H/R_A が上記範囲となるように反射率を揃えることが容易にできる。

【0052】多層光記録媒体において、他の記録層の記録/再生に用いるレーザービームが透過する積層記録層は、厚さが好ましくは $\sim 15\text{nm}$ 、より好ましくは $3\sim 10\text{nm}$ である。薄すぎると、記録前後において十分な反射率差を確保することが困難となる。一方、厚すぎると、光透過率が低くなるため、前記他の記録層の記録/再生に悪影響を与える。

【0053】ところで、記録層の光反射率を記録前において R_B 、記録後において R_A とし、記録層の光吸収率を記録前において A_B 、記録後において A_A とし、記録層の光透過率を記録前において T_B 、記録後において T_A とする、

式I $R_B + A_B + T_B = R_A + A_A + T_A = 1$ が成立する。多層光記録媒体において、他の記録層の記録/再生に用いるレーザービームが透過する記録層では、記録前後の透過率がほぼ同じ($T_B \approx T_A$)であることが好ましい。記録前後で透過率が異なると、その記録層の記録状態に依存して透過光の強度が異なるため、この透過光によって記録/再生が行われる記録層の記録感度および反射率が影響を受けるからである。また、前述したように、光記録媒体はHigh to Lowタイプ($R_B > R_A$)であることが好ましく、これは多層光記録媒体においても同様である。

【0054】A1主成分層とSb主成分層とを有する前記積層記録層は、High to Lowタイプ($R_B > R_A$)となる設計において記録前後の透過率をほぼ同じ($T_B \approx T_A$)にすることが容易にできるので、多層光記録媒体に好適である。

【0055】ところで、 $T_B \approx T_A$ かつ $R_B > R_A$ である場合、前記式Iから $A_B < A_A$ となる。すなわち、記録マークの吸収率が、未記録部の吸収率よりも高くなる。したがって、レーザービーム照射時に、記録マークの温度が未記録部の温度より高くなる。そのため、記録マークの熱安定性が低い記録層では、レーザービーム照射時に記録マークの温度が高くなり、その結果、記録マークの反射率が変化し、信頼性に問題が生じることがある。これに対し本発明で用いる積層記録層は、前記したように記録マークの反射率の熱安定性が高い。そのため前記積層記録層では、 $T_B \approx T_A$ かつ $R_B > R_A$ としたために $A_B < A_A$ となっても、信頼性に問題は生じない。

【0056】多層光記録媒体において $T_B \approx T_A$ とする場合、具体的に T_B/T_A が $5/6 \leq T_B/T_A \leq 6/5$ の範囲内にあればよい。 T_B/T_A が小さすぎても大きく

すぎても、他の記録層の記録感度や反射率に与える影響が大きくなる。なお、 T_B および T_A は、光干渉効果により制御できる。具体的には、積層記録層の前後に無機保護層(誘電体層)を設け、その光学特性および厚さを制御すればよい。

【0057】一方、他の記録層の記録/再生に用いるレーザービームが透過しない積層記録層、すなわち、レーザービーム入射面から最も速くにある積層記録層は、光透過率が高い必要はない。ただし、この積層記録層は、そこに到達するレーザービームの強度が全記録層中で最も低いため、記録感度が高い必要がある。したがって、熱容量を小さくするために、この積層記録層は厚さ 25nm 以下とすることが好ましい。また、この積層記録層からの反射光は、他の記録層によって減衰するため、この積層記録層は反射率が高いことが好ましい。したがって、レーザービーム入射面側から見て、この積層記録層の後ろ側には前記した反射層を設けることが好ましい。また、反射層を設ければ、この積層記録層に戻る記録用レーザービームの量が多くなるので、見かけ上、記録感度を向上させることができる。

【0058】

【実施例】実施例1

サンプルNo.101

以下の手順で図1に示す構造の光記録ディスクサンプルを作製した。

【0059】基体2には、射出成形によりグループ(深さ 40nm)を同時成形した直径 120mm 、厚さ 0.6mm のポリカーボネートを用いた。この基体2において、グループ記録方式における記録トラックピッチは $0.74\mu\text{m}$ である。この基体2上に、Ar雰囲気中においてスパッタ法により第1誘電体層31、積層記録層4、第2誘電体層32およびトップコート層6をこの順で形成した。

【0060】第1誘電体層31は、厚さ 80nm とし、組成は ZnS-SiO_2 (ZnS : $80\text{mol}\%$ 、 SiO_2 : $20\text{mol}\%$)とした。

【0061】積層記録層4は2層構造とし、第1誘電体層31側から、

副記録層41:厚さ 10nm のSb層、

副記録層42:厚さ 10nm の $\text{Al}_{1.9}\text{Cr}_2$ (原子比)

層、

とした。この積層記録層中において、原子比Sb/Alは 0.54 である。なお、この原子比は、密度と副記録層の厚さから算出した値である。

【0062】第2誘電体層32は、厚さ 50nm とし、 ZnS-SiO_2 ターゲット(ZnS : $80\text{mol}\%$ 、 SiO_2 : $20\text{mol}\%$)を用いてAr雰囲気下スパッタ法により形成した。

【0063】トップコート層6は、紫外線硬化樹脂をスピンドコートにより塗布後、紫外線照射により硬化して形

(9) 関2003-54135 (P2003-56遠端

成した。硬化後のトップコート層6の厚さは5 μ mであった。

【0064】サンプルNo.102

積層記録層4を除き、サンプルNo.101と同様にして作製した。積層記録層4は2層構造とし、第1誘電体層31側から、

副記録層41：厚さ7nmの $Al_{98}Cr_2$ （原子比）層、

副記録層42：厚さ13nmのSb層、

とした。この積層記録層中において、原子比Sb/Alは1.01である。

【0065】比較サンプルNo.103

積層記録層4を除き、サンプルNo.101と同様にして作製した。積層記録層4は2層構造とし、第1誘電体層31側から、

副記録層41：厚さ10nmのTe層、

副記録層42：厚さ10nmの $Al_{98}Cr_2$ （原子比）層、

とした。

【0066】比較サンプルNo.104

積層記録層4を除き、サンプルNo.101と同様にして作製した。積層記録層4は2層構造とし、第1誘電体層31側から、

副記録層41：厚さ10nmのGe層、

副記録層42：厚さ10nmの $Al_{98}Cr_2$ （原子比）層、

とした。

【0067】評価

上記各サンプルについて、光ディスク評価装置を用い、基体2を通してレーザービームを照射させて特性評価を行った。

【0068】測定条件

レーザ波長：634nm、

開口率NA：0.6、

線速度：14m/s、

再生パワー：0.9mW

【0069】レーザービームの照射により、それぞれ長さ1.87 μ mのマークとスペースとからなる単一信号を記録し、マークに対応する記録部とスペースに対応する未記録部とからなる記録マーク列を形成した。次いで、この記録マーク列のCNR（carrier to noise ratio）を測定した。また、各サンプルを80℃、80%RHの恒温恒湿槽に50時間保存する保存試験を行い、その後にCNRを測定した。初期CNRと保存後のCNRとを表1に示す。

【0070】

【表1】

サンプル No.	CNR (dB)	
	初期	60時間後
101	61.1	61.0
102	62.2	62.2
103(比較)	58.5	53.0
104(比較)	60.5	54.6

【0071】表1において、サンプルNo.101、No.102は、保存試験によりCNRは劣化していない。また、保存時間を200時間に延長して同様な測定を行ったときも、CNRは劣化しなかった。この結果から、本発明サンプルは保存信頼性が良好であることがわかる。一方、比較サンプルでは、保存試験によりCNRが劣化している。また、保存試験の前後において各サンプルの記録部および未記録部の反射光量を測定したところ、本発明サンプルでは反射光量に変化は見られなかったが、比較サンプルでは記録部の反射光量が変化した。この結果から、比較サンプルでは記録部の状態が変化したためにCNRが劣化したことがわかる。

【0072】また、上記各サンプルに対し、上記記録マーク列を形成した後、CNRを測定し、次いで、サンプルを回転させながら、記録マーク列に出力3mWの直流レーザービームを1分間照射した後、CNRを測定した。この場合も、サンプルNo.101、No.102ではCNRの劣化は見られなかった。この結果から、本発明サンプルは再生耐久性が良好であることがわかる。一方、比較サンプルNo.103、No.104ではCNRが劣化した。

【0073】このとき比較サンプルNo.103では、記録部、未記録部とも反射光量に変化が見られたので、未記録部で拡散・混合が生じると共に、記録部の状態が変化したことがわかる。一方、比較サンプルNo.104では、記録部の反射光量にだけ変化が見られた。すなわち、両比較サンプルでは、記録部の状態が変化したことがわかる。また、比較サンプルNo.103では一方の副記録層をTeから構成しており、Teは融点450℃と比較的低いため、未記録部でも拡散・混合が進行したと考えられる。

【0074】以上から、Sb主成分層とAl主成分層とを副記録層として用いた場合のみ、記録部が熱的に安定であることがわかる。これに対し、Al主成分層とTeやGeを主成分とする層とを組み合わせた場合には、記録部が熱的に安定ではないことがわかる。これは、AlとTe、および、AlとGeでは、安定な結晶が形成されないためと考えられる。AlとGeとは共融混合物（共融点424℃）を形成しうる組み合わせである。また、AlとTeとは、準安定な金属化合物である Al_2Te_3 を形成しうる組み合わせであるため、高温下での保存または室温での長期間の保存により相分離または構造変化が生じると考えられる。

(10) 112003-54135 (P2003-5F)A)

【0075】なお、サンプルNo.101、No.102、比較サンプルNo.103はHigh to Lowタイプであったが、比較サンプルNo.104はLow to Highタイプであった。

【0076】記録部の状態を分析するために、スライドガラスを基体2とし、この上に、サンプルNo.101と同様に第1誘電体層31、積層記録層4、第2誘電体層32を形成して、分析用サンプルとした。第1誘電体層31および第2誘電体層32はそれぞれ厚さ20nmとし、積層記録層4は、Sb層の厚さを100nmとし、 $Al_{99}Cr_2$ 層の厚さを100nmとした。

【0077】この分析用サンプルを500℃で5分間熱処理し、この熱処理の前後において薄膜X線回折により解析を行った。その結果、熱処理前はSbのピークとAlのピークとが見られたが、熱処理後は、熱処理前には存在していなかったAlSbの(111)面を示すピークがメインピークとなっていた。この結果から、Sb主成分層とAl主成分層とを積層した積層記録層4では、加熱によって拡散が生じて、安定な金属間化合物であるAlSbが形成されることがわかる。

【0078】なお、熱処理後のサンプルに対し再度500℃で5分間熱処理を行ったが、X線回折図形に変化は見られなかった。この結果から、SbとAlとが混合された状態は、Sb主成分層とAl主成分層とが積層された状態よりも熱的に安定なことがわかる。

【0079】実施例2

誘電体層および反射層による効果を調べた。

【0080】サンプルNo.201

図2に示す構造から第2誘電体層32および反射層5を含む構造のサンプルを、以下の手順で作製した。

【0081】基体2には、サンプルNo.101と同じものを用いた。

【0082】第1誘電体層31は、厚さ60nmとし、組成は $ZnS-SiO_2$ (ZnS :80mol%、 SiO_2 :20mol%)とした。

【0083】積層記録層4は2層構造とし、第1誘電体層31側から、副記録層41:厚さ7nmの $Al_{99}Cr_2$ (原子比)層、主記録層42:厚さ13nmのSb層、とした。

【0084】トップコート層6は、サンプルNo.101と同様にして形成した。

【0085】サンプルNo.202

サンプルNo.201の積層記録層4とトップコート層6との間に、第2誘電体層32を設けた構造とした。第2誘電体層32は、厚さ50nmとし、組成は $ZnS-SiO_2$ (ZnS :80mol%、 SiO_2 :20mol%)とした。

【0086】サンプルNo.203

サンプルNo.202の第2誘電体層32とトップコート層6との間に、反射層5を設けた構造とした。反射層5

は、厚さ50nmとし、組成は $Al_{99}Cr_2$ (原子比)とした。

【0087】評価

これらのサンプルに対し、マークおよびスペースをいずれも0.4μmとしたほかは実施例1と同様に記録マーク列を形成した。次いで、保存時間を200時間としたほかは実施例1と同様に保存試験を行い、保存信頼性を評価した。初期CNRと保存後のCNRとを表2に示す。

【0088】

【表2】

サンプル No.	表 2 CNR (dB)	
	初期	200時間後
201	54.9	51.9
202	55.1	55.1
203	55.8	55.8

【0089】表2において、積層記録層4を第2誘電体層32で保護しなかったサンプルNo.201は、保存試験によりCNRが劣化している。この結果から、誘電体層で積層記録層を挟んだ構造とすることにより、高温条件下での積層記録層の劣化が抑えられることがわかる。

【0090】サンプルNo.202およびNo.203に対し実施例1と同様に記録マーク列を形成し、記録部および未記録部の反射光量と記録パワーとの関係調べた。結果を図3に示す。

【0091】図3に示されるように、反射層を設けた場合、戻り光を利用することによって記録部と未記録部との反射率差(再生信号出力)が大きくなることがわかる。また、反射層を設ければ、記録パワーが小さいときでも大きな反射率差が得られることがわかる。

【0092】また、上記記録マーク列を形成したサンプルNo.203について、反射層5とトップコート層6とをテープにより剥離した後、クロロホルムにより基体2を溶解して除去した。この状態の積層記録層4に対し、透過型電子顕微鏡による観察および電子線回折を行った。その結果、未記録部では、Sb結晶相を示す回折パターンとAl結晶相を示す回折パターン(Al(111)面のピーク)が観察された。一方、記録部ではこれらの回折パターンが観察されなかった。この結果から、記録部ではAlとSbとの混合物がレーザービーム照射により生成されたことがわかる。また、記録部ではSbとAlとが溶融した痕跡が見られた。この結果から、レーザービーム照射部位では積層記録層が厚さ方向の全体にわたって溶融し、溶融拡散が生じたことがわかる。

【0093】上記記録マーク列を形成した上記各サンプルに対し、出力7mWの直流レーザービームを1回照射したところ、記録部の反射光量は変化しなかったが未記録部の反射光量は低下した。このことから、記録部の混合

(11) 112003-54135 (P2003-50A)

物のほうが、記録前の積層状態よりも熱的に安定であることがわかる。

【0094】また、上記記録マーク列を形成したサンプルNo. 203を、レーザ波長432nmの光ディスク評価装置で再生したところ、未記録部の反射率32%、変調度65%であった。一方、レーザ波長634nmでは、未記録部の反射率19%、変調度70%であった。この結果から、本発明の媒体は記録/再生用レーザービームの波長を広い波長域から選択できることがわかる。

【0095】実施例3

図4に示す構造の光記録ディスクサンプルを、以下の手順で作製した。

【0096】ポリカーボネートからなる直径120mm、厚さ0.6mmの支持基体20上に、Ar雰囲気中でスパッタ法により反射層5、第2誘電体層32、積層記録層4および第1誘電体層31を順次形成した。

【0097】反射層5は、厚さ50nmとし、組成は $\text{Ag}_{99}\text{Pd}_1\text{Cu}_1$ （原子比）とした。

【0098】第2誘電体層32は、厚さ50nmとし、組成は $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$ （ ZnS :80モル%、 SiO_2 :20モル%）とした。

【0099】積層記録層4は2層構造とし、第1誘電体層31側から、副記録層41：厚さ14nmの $\text{Al}_{99}\text{Cr}_2$ （原子比）層、副記録層42：厚さ14nmのSb層、とした。この積層記録層中において、原子比Sb/A1は0.54である。

【0100】第1誘電体層31は、厚さ70nmとし、組成は $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$ （ ZnS :80モル%、 SiO_2 :20モル%）とした。

【0101】このサンプルの第1誘電体層31側から、波長810nm、ビームスポット径100 μm のレーザービームを積層記録層4に照射して、幅20nmにわたる一様な記録領域（記録マークと同じ状態）を形成した。次いで、記録領域と未記録領域とについて、第1誘電体層31側からエッチングを行いながらオージェ電子分光により元素分析を行った。この分析により得られた、積層記録層厚さ方向におけるSbおよびA1の分布を、図5および図6にそれぞれ示す。図5および図6は、オージェ電子分光におけるエッチング時間と元素濃度（単位時間あたりのカウント）との関係を示すグラフであり、図5は、記録領域における元素分布、図6は未記録領域における元素分布である。

【0102】図5と図6との比較から、レーザービーム照射によりSbとA1とがほぼ均一に混合したことがわかる。ところで、前記特開2000-187884号公報では、レーザービーム照射により、第1の記録層構成元素の濃度と第2の記録層構成元素の濃度とが逆転する現象を利用することが記載されている。これに対し本発

明では、同公報記載の発明と異なり、図4に示すようにレーザービーム照射部位において元素分布が偏らず安定した混合状態となるため、十分な保存信頼性が得られる。

【0103】実施例4

以下の手順で図7に示す構造の多層光記録ディスクサンプルを作製した。このサンプルは、支持基体20上に、反射層5、第1データ層DL-1、透明中間層TL、第2データ層DL-2および基体2を有し、レーザービームは基体2を通して入射する。各データ層は、レーザービーム入射側から見て、第1誘電体層31、副記録層41、42、第2誘電体層32をこの順に有する。

【0104】支持基体20には、射出成形によりグループ（深さ40nm）を同時成形した直径120mm、厚さ1.1mmのポリカーボネートを用いた。この支持基体20において、ランド・グループ記録方式における記録トラックピッチは0.3 μm である。この支持基体20上に、Ar雰囲気中においてスパッタ法によりデータ層DL-2までの各層を形成した。

【0105】反射層5は、厚さ50nmとし、組成は $\text{Ag}_{99}\text{Pd}_1\text{Cu}_1$ （原子比）とした。

【0106】第1データ層DL-1において、第1誘電体層31は厚さ75nm、第2誘電体層32は厚さ90nmとし、組成はいずれも $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$ （ ZnS :80モル%、 SiO_2 :20モル%）とした。また、副記録層41：厚さ4nmの $\text{Al}_{99}\text{Cr}_2$ （原子比）層、副記録層42：厚さ6nmのSb層、とした。この積層記録層中において、原子比Sb/A1は0.82である。

【0107】透明中間層TLは、紫外線硬化樹脂をスピンコートにより塗布後、グループパターンを有するスタンプで押圧しながら紫外線照射により硬化して形成した。なお、このグループパターンは、支持基体20上のグループパターンと同じとした。硬化後の透明中間層TLの厚さは20 μm であった。

【0108】第2データ層DL-2において、第1誘電体層31は厚さ45nm、第2誘電体層32は厚さ65nmとし、組成はいずれも $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$ （ ZnS :80モル%、 SiO_2 :20モル%）とした。また、副記録層41：厚さ3nmの $\text{Al}_{99}\text{Cr}_2$ （原子比）層、副記録層42：厚さ5nmのSb層、とした。この積層記録層中において、原子比Sb/A1は0.91である。

【0109】次いで、第2データ層DL-2上に、紫外線硬化樹脂をスピンコートにより塗布し、紫外線照射により硬化して基体2を形成した。硬化後の基体2の厚さは90 μm であった。

【0110】評価

このサンプルについて、光ディスク評価装置を用い、以下の条件で各データ層のグループ内にランダム信号を記

(12) 2003-54135 (P2003-502A)

録して、反射率およびジッタを測定した。

【0111】測定条件

レーザ波長：405nm、

開口率NA：0.85、

記録信号：1-7変調（ビット長0.13μm）、

記録線速度：11.4m/s、

再生線速度：6.5m/s、

記録パワー：表3に示す値、

再生パワー：0.5mW

【0112】記録パルスストラテジは、nT信号のパルス数がn-1となる2値パルス列を用い、先頭パルスの幅は0.6T、それ以外のパルスの幅は0.5Tとした。すなわち、2T信号はパルス数1とし、8T信号はパルス数7とし、パルス間におけるパワーは上記再生パワーとした。

【0113】測定結果を表3に示す。なお、表3に示すジッタはクロックジッタである。このクロックジッタは、再生信号をタイムインターバルアナライザ（横河電機株式会社製）により測定して「信号の揺らぎ（σ）」を求め、検出幅幅をTwとして、 σ/Tw （%）

により算出した。クロックジッタが10%以下であれば、信号品質に問題はないといえる。

【0114】

【表3】

	記録パワー (mW)	反射率(%)		ジッタ (%)
		未記録部	記録部	
DL-1	8.5	10.7	4.2	9.5
DL-2	7.0	11.3	4.6	9.3

【0115】表3に示すように、記録前（未記録部）の反射率は両データ層ではほぼ等しく、いずれも10%以上と十分に高い。そのため、両データ層共に、トラッキングエラー信号などのサーボ信号の出力が十分に高かった。また、両データ層共に、High to Lowタイプであり、記録部で反射率が4%程度まで低下しており、変調度は60%程度で再生信号出力が十分に高くなっている。また、両データ層に記録する際に、記録パルスストラテジは同じものとし、記録パワーだけを制御することにより、いずれのデータ層においてもジッタが10%以下となり、良好な信号品質が得られている。

【0116】第2のデータ層DL-2に、数ミリメートルの幅でランダム信号を記録し、記録前後の透過率を比較した。その結果、記録前の透過率 T_0 は49%、記録後の透過率 T_1 は50%であった。すなわち、この第2のデータ層DL-2は、透過率が記録によってほとんど変化しない。また、第2のデータ層DL-2にランダム信号を記録する前に、第1のデータ層DL-1に対し記録および再生を行い、ジッタを測定した。さらに、第2

のデータ層DL-2にランダム信号を記録した後も、第1のデータ層DL-1に対しジッタを測定した。このとき、第2のデータ層DL-2の記録部を透過させて、第1のデータ層DL-1にレーザビームを照射した。これらの測定により得られた記録パワーとジッタとの関係は、図8に示す。図8から、第2のデータ層DL-2の記録前後において、第1のデータ層の記録感度およびジッタはそれぞれ同等であることがわかる。また、第1のデータ層DL-1の反射率および信号のエンベロップも、第2のデータ層DL-2への記録によってほとんど影響を受けなかった。これらの結果から、記録層の透過率が記録によってほとんど変化しない場合、多層光記録媒体において安定した記録/再生特性が得られることが明らかである。

【0117】第1のデータ層DL-1に対する記録の際に、先頭パルスの幅を0.3Tに、それ以外のパルスの幅を0.25Tにそれぞれ変更し、かつ、記録パワーを第2のデータ層への記録時と同じ7.0mWに変更したところ、ジッタは9.8%となり、やはり良好な信号品質が得られた。この結果から、複数のデータ層に記録する際に、記録パワーを固定した状態で記録用レーザビーム照射時間だけ制御すれば、ジッタを十分に小さくできることがわかる。

【0118】この実施例におけるデータ転送レートは、記録時70Mbps、再生時40Mbpsに相当する。また、記録容量は、2層のデータ層全体で45GBに達する。このデータ転送レートおよび記録容量は、現在実用化されている光ディスクに對し著しく大きい。しかも、記録時の上記データ転送レートは、光ディスク評価装置のレーザ駆動部の性能限界によって決定されたものであり、本発明サンプルにおける限界ではない。すなわち本発明サンプルは、より高いデータ転送レートを実現するポテンシャルをもっている。

【0119】なお、データ層の光透過率を10%以上向上させたサンプルでも、記録が可能であった。この結果から、本発明は3層以上の記録層を有する多層光記録媒体にも適用可能であることが明らかである。

【0120】第1のデータ層DL-1にランダム信号を記録した後、線速度を6.5m/sとして1.5mWのレーザビームを照射して再生を行ったところ、未記録部の反射率がやや低下した。この反射率の低下は、固相反射により副記録層間で元素拡散が生じた結果と考えられる。しかし、記録部では反射率変化は認められなかった。なお、この実施例では、高NA（0.85）の対物レンズにより短波長（波長λ＝405nm）のレーザビームを照射しているため、λ/NAに比例するレーザビームスポット径はかなり小さい。そのため、出力1.5mWのレーザビームであっても、ビームスポット内における単位面積当たりのエネルギーはかなり高くなる。

【0121】

(13) 112003-54135 (P2003-54"A)

【発明の効果】本発明では、保存信頼性および再生耐久性が高く、また、記録/再生波長を広い波長域から選択することが可能で、また、高速、高密度記録が可能な追記型光記録媒体が実現する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用される光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図2】本発明が適用される光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図3】記録パワーと媒体の反射光量との関係を示すグラフである。

【図4】本発明が適用される光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図5】積層記録層の記録領域におけるオージェ電子分光分析の結果を示すグラフである。

【図6】積層記録層の未記録領域におけるオージェ電子分光分析の結果を示すグラフである。

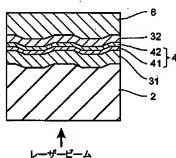
【図7】本発明が適用される多層光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図8】図7に示す構造の媒体において、第1のデータ層Dレー1に対し記録/再生を行ったときの記録パワーとジッタとの関係を示すグラフである。

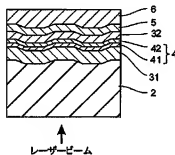
【符号の説明】

- 2 基体
- 20 支持基体
- 31 第1誘電体層
- 32 第2誘電体層
- 4 積層記録層
- 41、42 副記録層
- 5 反射層
- 6 トップコート層
- Dレー1、Dレー2 データ層
- TL 透明中間層

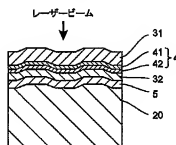
【図1】



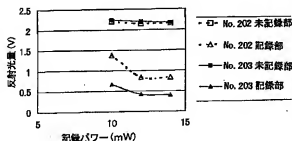
【図2】



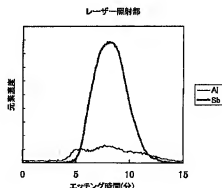
【図4】



【図3】

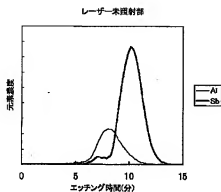


【図5】

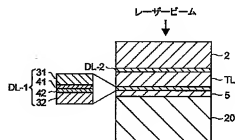


(14) 2003-54135 (P2003-5u) 織

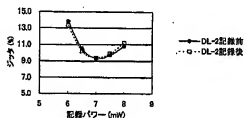
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 栗林 勇
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA21 EA32 EA33
EA40 EA41 EA43 FA02 FA14
FA24 FB09 FB21 FB30
5D029 JA01 JB03 JB17 JC17
5D090 AA01 BB03 BB12 CC01 DD01
EE02 KK03
5D119 AA23 BA01 BB02 HA47 HA60